

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-198067

(43)Date of publication of application : 12.07.2002

(51)Int.Cl.

H01M 8/02
C08G 65/08
C08K 3/22
C08L101/00
H01B 1/06
H01B 1/12
H01M 8/10

(21)Application number : 2000-393073

(71)Applicant : HITACHI LTD
UNIV TOKYO
NATIONAL INSTITUTE OF
ADVANCED INDUSTRIAL &
TECHNOLOGY

(22)Date of filing : 25.12.2000

(72)Inventor : KAMO YUICHI
YAMAGA MASASHI
KUDO TETSUICHI
MIYAYAMA MASARU
HONMA TARU
TODA TAKAKO

(54) HIGH-TEMPERATURE OPERATING SOLID POLYMER COMPOSITE ELECTROLYTE
MEMBRANE, MEMBRANE/ELECTRODE BONDED BODY AND FUEL CELL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a high-temperature operating solid polymer composite electrolyte membrane of excellent durability and low cost.

SOLUTION: Metal oxide hydrate as represented by a hydrate of tungsten oxide or molybdenum oxide as a proton carrier and a heat-resistant molecular film which chemically modifies an organic polymer or an organic molecule and an inorganic molecule of nanometer level are conjugated to form an electrolyte membrane, which gives birth to a composite electrolyte membrane of an inorganic polymer and an organic polymer having durability comparable to, or more than, that of a desired fluorine based electrolyte membrane or practically enough durability and showing a practical level of proton conductivity which has a substantially high ion conductivity at high temperature range of around 160° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開2002-198067

(P2002-198067A)

(43)公開日 平成14年7月12日(2002.7.12)

(51)Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード*(参考)
H 0 1 M 8/02		H 0 1 M 8/02	P 4 J 0 0 2
			E 4 J 0 0 5
			S 5 G 3 0 1
C 0 8 G 65/08		C 0 8 G 65/08	5 H 0 2 6
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全7頁) 最終頁に続く			

(21)出願番号 特願2000-393073(P2000-393073)

(22)出願日 平成12年12月25日(2000.12.25)

(71)出願人 000005108

株式会社日立製作所

東京都千代田区神田駿河台四丁目6番地

(74)上記1名の代理人 100068504

弁理士 小川 勝男

(71)出願人 391012327

東京大学長

東京都文京区本郷7丁目3番1号

(74)上記1名の代理人 100086656

弁理士 田中 恭助

(71)出願人 301021533

独立行政法人産業技術総合研究所

東京都千代田区霞が関1-3-1

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 高温作動型固体高分子複合電解質膜、膜／電極接合体及び燃料電池

(57)【要約】

【課題】耐久性に優れた低コストな高温作動型固体高分子複合電解質膜の提供。

【解決手段】プロトンキャリアとして酸化タングステンや酸化モリブデンの水和物に代表される金属酸化物水和物と、膜を形成するマトリックス材料として有機高分子、あるいは、有機分子と無機分子をナノレベルで化学修飾した耐熱性高分子膜とを複合して電解質膜を形成することで目的とするフッ素系電解質膜と同等以上、もしくは、実用上十分な耐久性を有し、160℃程度の高温領域でも十分に高いイオン導電性を有する実用レベルのプロトン導電性を示す無機高分子と有機高分子の複合電解質膜にある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 プロトン導電性を有する金属酸化物水和物と有機高分子とで構成されることを特徴とするプロトン導電性複合電解質膜。

【請求項2】 前記金属酸化物水和物が酸化タングステン水和物 ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) または酸化モリブデン水和物 ($\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を主成分として構成された請求項1に記載のプロトン導電性複合電解質膜。

【請求項3】 プロトン導電性を有する酸化タングステン水和物 ($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) または酸化モリブデン水和物 ($\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) を主成分とする成分をエチレンオキシド/プロピレンオキシドモノマに分散、混合し、光重合法で高分子化し成膜したことを特徴とするプロトン導電性複合電解質膜。

【請求項4】 高分子電解質膜とこの高分子電解質膜に接合されるガス電極とで構成される固体高分子型燃料電池用膜/電極接合体において、該高分子電解質膜が請求項1、2または3のプロトン導電性複合電解質膜であることを特徴とする固体高分子型燃料電池用膜/電極接合体。

【請求項5】 高分子電解質膜とこの高分子電解質膜に接合されるガス電極とで構成される固体高分子型燃料電池用膜/電極接合体において、前記高分子電解質膜が請求項1～3のいずれかに記載のプロトン導電性複合電解質膜であり、該電解質膜にガス電極が接合され構成されることを特徴とする固体高分子型燃料電池用膜/電極接合体。

【請求項6】 固体高分子電解質膜と、該膜の両側にカソード電極及びアノード電極からなる一対のガス拡散電極が配置され、該ガス拡散電極を挟むようにガス不透過性の一対のセパレータが設置されており、さらに、前記固体高分子電解質膜及び前記セパレータに挟まれ、かつ、前記ガス拡散電極の外周部に接するようにして一対のシール材が配置された固体高分子型燃料電池において、

前記固体高分子電解質膜とこの両側にカソード電極及びアノード電極からなる一対のガス拡散電極が固体高分子型燃料電池用膜/電極接合体であることを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【請求項7】 固体高分子型燃料電池用膜/電極接合体が固体高分子電解質膜と、該膜の両側に配置されたカソード電極及びアノード電極からなる一対のガス拡散電極であって、上記固体高分子電解質膜とこの両側にカソード電極及びアノード電極からなる一対のガス拡散電極が配置され、該ガス拡散電極を挟むようにガス不透過性の一対のセパレータが設置されており、さらに、前記固体高分子電解質膜及び前記セパレータに挟まれ、前記ガス拡散電極の外周部に接するよう一対のシール材を配置したことを特徴とする固体高分子型燃料電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電解質膜及びそれを用いた燃料電池、さらには、これら燃料電池を用いた装置に関する。

【0002】

【従来の技術】 固体高分子電解質は、高分子鎖中にスルホン酸基等の電解質基を有する固体高分子材料である。これは、特定のイオンと強固に結合したり、陽イオンまたは陰イオンを選択的に透過する性質を有している。これにより、粒子、繊維あるいは膜状に成形し、電気透析、拡散透析、電池隔膜などの各種の用途に利用されている。

【0003】 このような固体高分子電解質を用いた固体高分子電解質型燃料電池は、プロトン伝導性の固体高分子電解質膜の両面に一対の電極を設け、メタン、メタノールなどの低分子の炭化水素を改質して得られる水素ガスを、燃料ガスとして一方の電極（燃料極）へ供給する。また、酸素ガスあるいは空気は、酸化剤として他方の電極（空気極）へ供給される。

【0004】 燃料極に供給された水素ガスは、燃料極で電気化学的にプロトンを生じ、電子を放出する。生成したプロトンは電解質膜内を移動して、空気極で供給された空気中の酸素及び電子と反応して水を生成する。この時、燃料極側には電子が生成され、空気極側には電子を消費する状態にあり、外部負荷回路を接続すると電力が得られる。

【0005】 また、水電解は、固体高分子電解質膜を用いて水を電気分解することにより水素と酸素を製造する方法である。

【0006】 プロトン導電性の固体高分子電解質膜としては、DuPont社、Dow社、旭化成社、旭硝子社などから提案されているパーフルオロカーボンスルホン酸膜に代表されるフッ素系電解質膜がある。これは化学的安定性に優れていることから、過酷な条件下で使用される燃料電池や水電解のための電解質膜として使用されている。

【0007】 また、食塩電解は、固体高分子電解質膜を用いて塩化ナトリウム水溶液を電気分解することにより、水酸化ナトリウムと塩素と水素を製造する方法である。

【0008】 これによれば、固体高分子電解質膜は塩素と高温、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液に曝されるので、これらの水溶液に対する耐久性に乏しい炭化水素系電解質膜は使用できない。そのため、食塩電解用の固体高分子電解質膜には、一般に塩素及び高温、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液に対して耐久性があり、さらに発生するイオンの逆拡散を防ぐために、表面に部分的にカルボン酸基を導入したパーフルオロスルホン酸膜が用いられている。

【0009】 ところで、パーフルオロスルホン酸膜に代

表されるフッ素系電解質は、C-F結合を有しているために化学的安定性が非常に高く、前記の燃料電池、水電解用あるいは食塩電解用の固体高分子電解質膜として、また、ハロゲン化水素酸電解用の固体高分子電解質膜としても用いられることもある。さらにプロトン伝導性を利用して、湿度センサ、ガスセンサ、酸素濃縮器等にも広く応用されているものである。

【0010】しかしながら、フッ素系電解質は製造工程が複雑で、非常に高価であるため、宇宙用あるいは軍用の固体高分子型燃料電池等の特殊な用途に用いられるだけであり、低価格が要求される自動車用等の低公害動力源としての固体高分子型燃料電池、民生用小型分散電源、携帯用電源等への応用を困難なものとしていた。

【0011】また、フッ素系電解質膜は、スルホン酸基をイオンキャリアとしているために水和力は比較的弱く、水の沸点以上の温度環境下で、かつ、飽和水蒸気圧以下では電解質膜の乾燥が起こり抵抗が上昇する。そのために燃料電池の作動温度は100℃以下、好ましくは80℃以下に限定されている。

【0012】このようなことは、燃料電池発電システムを実現する上で大きな制約となっている。即ち、作動温度が80℃以下では、原燃料を水蒸気改質や部分酸化法で水素を製造する際、発生する一酸化炭素を除去するステップが必要となる。また、電池の排熱のレベルが低いために、熱電併給システムにおいては、十分な熱利用ができないなどの問題がある。

【0013】そこで、フッ素系電解質膜と同等以上の耐酸化劣化特性を有し、しかも低コストで製造可能な固体高分子電解質膜を得るために、従来から種々の試みがなされている。

【0014】例えば、特開平9-102322号公報には、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた主鎖と、スルホン酸基を有する炭化水素系側鎖とから構成されるスルホン酸型ポリスチレン-グラフト-エチレンテトラフルオロエチレン(ETFE)共重合体膜が提案されている。

【0015】このETFE共重合体膜は安価であり、燃料電池用の固体高分子電解質膜として十分な強度を有し、しかもスルホン酸基導入量を増やすことによって、導電率を向上させることが可能とされている。

【0016】しかしながら、スルホン酸型ポリスチレン-グラフト-ETFE膜は、炭化フッ素系ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた主鎖部分の耐酸化劣化特性は高いが、スルホン酸基を導入した側鎖部分は酸化劣化を受け易い炭化水素系高分子である。従って、これを燃料電池に用いた場合には、膜全体の耐酸化劣化特性が不十分であり、耐久性に乏しいと云う問題がある。

【0017】また、米国特許第4,012,303号及び米国特許第4,605,685号には、炭化フッ素系

ビニルモノマと炭化水素系ビニルモノマとの共重合によって作られた膜に、 α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンをグラフト重合させ、これにスルホン酸基を導入したスルホン酸型ポリ(トリフルオロスチレン)-グラフト-ETFE膜が提案されている。

【0018】これは、前記のスルホン酸基を導入したポリスチレンの化学的安定性を高めるために、主鎖を構成しているスチレンの代わりに部分的にフッ素化した α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンを用いたものである。

10 【0019】しかしながら、側鎖部分の原料となる α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンは合成が困難なため、燃料電池用の固体高分子電解質膜としては、前記のナフィオンの場合と同様に高いコストとなると云う問題がある。また、 α 、 β 、 β -トリフルオロスチレンは、重合反応性が低いためグラフト側鎖として導入できる量が少なく、得られる膜の導電率が低いと云う問題がある。

【0020】また、上記の膜は硝子転移点が比較的低く、スルホン酸基がイオン伝導サイトであるので、100℃を超えるような水蒸気圧の高い環境では相対湿度が低下すると、膜のイオン導電性が大幅に低下する。このために高温領域で作動するデバイスには本質的に使用できないと云う問題があった。

【0021】

【発明が解決しようとする課題】本発明が解決しようとする課題は、フッ素系電解質膜と同等以上、もしくは、実用上十分な耐久性を有する電解質膜の提供にある。

【0022】また、低コストで、100℃程度的高温領域でも十分に高いイオン導電性を有する実用レベルのプロトン導電性を示す電解質膜の提供にある。特に、プロトン導電性を示す無機高分子と有機高分子との複合電解質膜の提供にある。

30

【0023】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成する本発明は、プロトン導電性を有する金属酸化水合物と有機高分子とでプロトン導電性複合電解質膜を構成したものである。

【0024】また、金属酸化水合物は、酸化タングステン水合物($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)、または、酸化モリブデン水合物($\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)を主成分として構成したものである。

40

【0025】プロトン導電性を有する酸化タングステン水合物($\text{WO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)または酸化モリブデン水合物($\text{MoO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)を主成分として成る膜成分は、エチレンオキシド/プロピレンオキシドモノマに分散、混合し、光重合で高分子化して成膜したものである。

【0026】また、プロトン導電性複合電解質膜は、高分子電解質膜と上記高分子電解質膜に接合されるガス電極とで構成される固体高分子型燃料電池用膜/電極接合体としたものである。

50

【0027】固体高分子型燃料電池用膜／電極接合体は、高分子電解質膜とこの高分子電解質膜の両側に、カソード電極及びアノード電極からなる一対のガス拡散電極が配置され、このガス拡散電極を挟むようにガス不透過性の一対のセパレータが設置され、さらに、固体高分子電解質膜及びセパレータに挟まれて、ガス電極の外周部に接するように一対のシール材を配置したものである。

【0028】

【発明の実施の形態】本発明は燃料電池、水電解、湿度センサ、ガスセンサ等に用いられるプロトンイオン導電性電解質膜に好適な耐酸化性に優れ、低コストで高耐久性の得られる複合無機高分子電解質、それを用いた高耐久性固体無機高分子電解質膜及びそれを用いた燃料電池に関するものである。

【0029】本発明者らはプロトン導電性無機高分子材料に着目し、これと耐熱性有機高分子材料を複合した電解質膜の研究を行った結果、プロトンキャリアとして、酸化タングステンや酸化モリブデンの水和物に代表される金属酸化物水和物と、膜を形成するマトリックス材料として、耐熱性に優れたエチレンオキシド／プロピレンオキシドモノマを混合、分散して電解質膜を得た。

【0030】上記の電解質膜によって、前記のフッ素系電解質膜と同等以上、もしくは、実用上十分な耐劣化特性を有し、かつ、低コストで製造可能な高耐久性固体高分子電解質膜を提供できる。

【0031】更に、これは100℃以上、例えば、160℃程度の高温領域でも十分に高いイオン導電性を有する実用レベルのプロトン導電性を示す無機高分子と有機高分子の複合電解質膜を実現した。本発明の実施の態様は、以下の通りである。

【0032】プロトンキャリアであるタングステン酸化物やモリブデン酸化物の水和物は、水溶性を有する金属酸化物であればよく、特に、タングステン酸ナトリウム塩やモリブデン酸ナトリウム塩は好ましい原料と云える。

【0033】これらの水溶液を塩酸などの酸性水溶液に冷却しながら滴下し、得られる固形物を弱酸性水溶液で洗浄し、ろ過後乾燥することによって合成される。

【0034】これを膜に形成するに当っては、例えば、エチレンオキシド／プロピレンオキシドモノマに、上記の金属酸化物水和物粉末を十分に解砕したものを混合、分散し、これに光重合開始剤を添加して膜状にキャストイングする。そして、紫外線等の輻射線で照射して、マトリックスの重合を進めることにより金属酸化物水和物を分散したポリエチレンオキシド／プロピレンオキシド高分子膜が得られる。

【0035】本発明で用いられる高分子電解質を燃料電池用として使用する際には、一般的には、膜の状態で使用されるが、これに限定されるものではない。例えば、

筒状で用いることも可能である。即ち、上記のプロトンキャリアとなる無機酸化物水和物と高分子マトリックス材の分散混合物を、直接、膜状にキャストイングする方法、あるいは、その分散混合物を多孔質芯材、織布あるいは不織布に含浸キャストイングするなどの方法をとることができる。特に、芯材を用いる方法は、芯材に高強度のものをを用いることで、得られる膜を薄くできることから電解質膜の実行抵抗を小さくする上で有利である。

【0036】この高分子電解質膜の厚さは、特に、制限はないが10～200μmが好ましい。実用上30～100μmがより好ましい。実用に耐え得る膜の強度を得るには10μmよりも厚い方が好ましく、膜抵抗の低減、つまり発電性能の向上のためには200μmより薄い方が好ましい。膜厚は、溶液濃度あるいは基板上への塗布厚みにより制御できる。

【0037】また、本発明の電解質を製造する際に、通常の高分子に使用される可塑剤、安定剤、離型剤等の添加剤を本発明の目的に反しない範囲内で使用できる。

【0038】燃料電池として用いる際の膜／電極接合体に使用されるガス拡散電極は、触媒金属の微粒子を担持した導電材を、電解質膜上に塗布または予め膜状に成形した電極層を貼り合わせるなどにより構成される。これには、必要に応じて撥水剤や結着剤が含まれていてもよい。

【0039】また、触媒を担持していない導電材と、撥水剤や結着剤とからなる層が、触媒層の外側に形成されていてもよい。

【0040】このガス拡散電極に使用される触媒金属としては、水素の酸化反応および酸素の還元反応を促進する金属であればいずれのものでもよい。例えば、白金、金、銀、パラジウム、イリジウム、ロジウム、ルテニウム、鉄、コバルト、ニッケル、クロム、タングステン、マンガン、バナジウム、あるいは、それらの合金が挙げられる。

【0041】このような触媒の中で、特にカソードでは白金が、アノードでは白金とルテニウムの二元系が多くの場合用いられる。触媒となる金属の粒径は、通常は10～300オングストロームである。触媒の担持量は、電極が成形された状態で、例えば、0.01～10mg/cm²とする。

【0042】導電材としては、電子導伝性物質であればいずれのものでもよく、例えば、各種金属や炭素材料などが挙げられる。炭素材料には、例えば、ファーネスブラック、チャンネルブラック、および、アセチレンブラック等のカーボンブラック、活性炭、黒鉛等が挙げられる。これらは単独あるいは混合して使用される。

【0043】撥水剤としては、例えば、フッ素化カーボン等が使用される。

【0044】触媒層を形成するバインダとしては、本発明の電解質マトリックス高分子をそのまま用いることが

好ましいが、他の各種樹脂を用いても差し支えない。その場合は撥水性を有する含フッ素樹脂が好ましく、特に、耐熱性、耐酸化性の優れたものがより好ましく、例えば、ポリテトラフルオロエチレン、テトラフルオロエチレン-パーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体、および、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体等が挙げられる。

【0045】燃料用電池として用いる際の電解質膜と電極接合法についても、特に、制限はなく、公知の方法を適用することは可能である。

【0046】膜/電極接合体の製法として、例えば、白金触媒粉をポリテトラフルオロエチレン懸濁液と混ぜ、カーボンペーパーに塗布し、熱処理して触媒層を形成する。次いで、電解質膜と同一の電解質溶液を触媒層に塗布、含浸し、電解質膜とホットプレスで一体化する方法がある。

【0047】この他、本発明による電解質膜の溶液を、予め、白金触媒粉にコーティングしたものを電解質膜に塗布する方法、本発明による電解質膜の溶液と触媒とをペースト化して電解質膜に塗布する方法、電解質膜に電極を無電解めっきする方法、電解質膜に白金族の金属錯イオンを吸着させた後、還元する方法等がある。

【0048】固体高分子型燃料電池は、以上のように形成された電解質膜とガス拡散電極との接合体の外側に、燃料流路と酸化剤流路を形成した溝付きの集電体とし、燃料配流板と酸化剤配流板とを配したものを単セルとしている。図1にこの構成の概略を示す。

【0049】このような複数個の単セルを冷却板等を介して積層することによりスタックが構成される。

【0050】燃料電池は、高い温度で作動させる方が電極の触媒活性が上がり電極過電圧が減少し、電極の一酸化炭素による被毒も少ないので、望ましい。しかし、電解質膜は水分が無いと機能しないため、水分管理が可能な温度で作動させる必要がある。

【0051】本発明による電解質は従来の電解質膜に比較して保水性が高く、燃料電池の作動温度の好ましい温度範囲は室温～160℃の温度範囲を可能にしている。

【0052】

【実施例】本発明を実施例によりさらに詳しく説明する。なお、燃料電池単セル出力性能評価は次の様にして行った。

【0053】電極を接合した電解質を評価セルに組み込み、燃料電池出力性能を評価した。反応ガスには、水素/酸素を用い、共に1気圧の圧力にて70℃の水バブラーを通して加湿した後、評価セルに供給した。

【0054】ガス流量は、水素60ml/min、酸素40ml/min、セル温度70℃とした。電池出力性能は、H201B充放電装置（北斗電工社製）により評価した。

【0055】① タングステン酸化物水合物の合成

(5)

特開2002-198067

8

ガラス容器に450mlの3N塩酸水溶液をとり、これを5℃に攪拌、冷却しておく。一方、1MTa₂WO₄水溶液50mlを用意し、これをマイクロチューブポンプを用いて上記塩酸水溶液に滴下する。混合液温度が急激に上昇することのないように滴下速度を調整して冷却する。

【0056】生成した沈殿物は、0.1N塩酸水溶液250mlと水でよく洗浄してこれをろ過する。得られた固形物をデシケーターを用いて乾燥した。乾燥後、この試料の一部を化学分析したところタングステン酸化物水合物H₂WO₄・nH₂O（n=1.03）と同定された。

【0057】② 電解質膜の作製

前記①で得た生成物を15重量%の濃度になるようにエチレンオキサイド/プロピレンオキサイドが80/20で混合されたモノマに分散、混合した。この溶液に光重合開始剤としてアゾビスシクロヘキサノカルボニトリルを0.3重量%添加してガラス上にキャストイングし、紫外線ランプで照射し、膜厚42μmの電解質膜を作成した。得られた膜のイオン導電率は測定温度80℃、相対湿度80%の条件下で0.02S/cm、150℃、相対湿度60%の条件下で0.08S/cmであった。

【0058】飽和水蒸気圧条件下でのイオン導電率の温度依存性を図2に、各温度におけるイオン導電率の水蒸気分圧依存性を図3に示す。これらの結果から、160℃までの高温域で高い導電性を示すと共に、100℃を超える温度域で相対湿度が60%でも十分に高いイオン伝導性を持つことが分かった。

【0059】③ 膜/電極接合体の作製

40 40重量%の白金担持カーボンに、前記②の5重量%濃度のジメチルホルムアミド-シクロヘキサノ-メチルエチルケトン混合溶液を、白金触媒と高分子電解質との重量比が2:1となるように添加し、均一に分散させてペーストを調製した。このペーストを前記②で得られた電解質膜の両側に塗布した後、乾燥して白金担持量0.5mg/cm²の膜/電極接合体を作製した。

【0060】膜/電極接合体の両側に予めPTFEで撥水処理した薄いカーボンペーパーのパッキング材（支持集電体）を密着させて、その両側から極室分離と電極へのガス供給通路の役割を兼ねた導電性のセパレータ（バイポーラプレート）からなる固体高分子型燃料電池単セルを作製した。

【0061】これを運転温度90℃、燃料極質入り口相対湿度80%、電流密度150mA/cm²の条件で性能評価試験を行った結果0.61Vの電圧が得られた。

【0062】評価試験後の電池を解体して観測した結果、膜/電極接合体は、シール部となった周辺に一部変形は見られたが外観に特に変化はなく、イオン伝導抵抗にも変化は見られなかった。

50 【0063】次に、5重量%濃度のジメチルホルムアミ

ドーシクロヘキサノン-メチルエチルケトン混合溶液を、白金触媒と高分子電解質との重量比が2:1となるように添加し、均一に分散させてペーストを調製した。

【0064】このペーストを前記②で得られた電解質膜の両側に塗布した後、乾燥して白金担持量0.5mg/cm²の膜/電極接合体を作製した。

【0065】膜/電極接合体の両側に予めPTFEで撥水処理した薄いカーボンペーパーのパッキング材(支持集電体)を密着させ、その両側から極室分離と電極へのガス供給通路の役割を兼ねた導電性のセパレータ(バイポーラプレート)からなる固体高分子型燃料電池単セルを作製した。

【0066】このセルを運転温度90℃、燃料極質入り口相対湿度80%、電流密度150mA/cm²の条件で性能評価試験を行った結果0.61Vの電圧が得られた。

【0067】評価試験後の電池を解体して観測した結果、膜/電極接合体は、シール部となった周辺に一部変形は見られたが外観に特に変化はなく、イオン伝導抵抗にも変化は見られなかった。

【0068】

【発明の効果】本発明に係るプロトン導電性を有する金属酸化物水和物と有機高分子の複合電解質膜は、パーフロスルホン酸膜に代表されるふっ素系電解質膜より低コストで、高温でも十分高いイオン導電性を有する電解質膜である。

【0069】上記膜を用いた膜/電極接合体、並びに、燃料電池は実用上十分な安定性を示し、低コストな電池を提供することができる。

10 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の固体高分子型積層燃料電池のセルノ構成を示す模式斜視図である。

【図2】本発明の電解質膜の飽和水蒸気圧でのイオン導電率の温度依存性を示すグラフである。

【図3】本発明の電解質膜の各温度におけるイオン導電率の相対湿度依存性を示すグラフである。

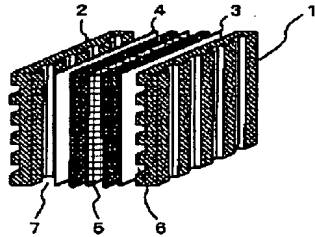
【符号の説明】

1, 2…セパレータ、3…カソード側集電板、4…アノード側集電板、5…電解質膜、6…カソードガス疏路、7…アノードガス疏路、

20 7…アノードガス疏路。

【図1】

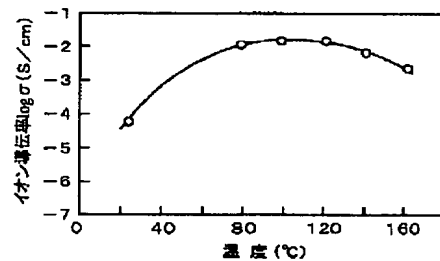
図 1



1, 2…セパレータ 3…カソード側集電板 4…アノード側集電板
5…電解質膜 6…カソードガス疏路 7…アノードガス疏路

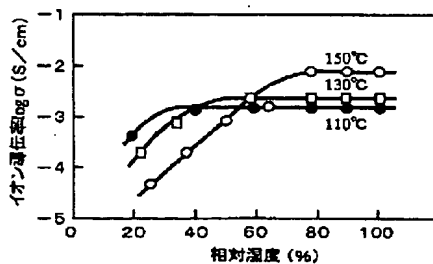
【図2】

図 2



【図3】

図 3



BEST AVAILABLE COPY

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7	識別記号	F I	キーワード (参考)
C 0 8 L 101/00		C 0 8 L 101/00	
H 0 1 B 1/06		H 0 1 B 1/06	A
1/12		1/12	Z
H 0 1 M 8/10		H 0 1 M 8/10	
(74) 上記 1 名の復代理人 100068504		(72) 発明者 宮山 勝	
弁理士 小川 勝男 (外 1 名)		東京都港区六本木 7 丁目 22 番 4 号	
(72) 発明者 加茂 友一		(72) 発明者 本間 格	
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株		茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技	
式会社日立製作所日立研究所内		術院電子技術総合研究所内	
(72) 発明者 山賀 賢史		(72) 発明者 戸田 貴子	
茨城県日立市大みか町七丁目 1 番 1 号 株		茨城県つくば市梅園 1 丁目 1 番 4 工業技	
式会社日立製作所日立研究所内		術院電子技術総合研究所内	
(72) 発明者 工藤 徹一		F ターム (参考) 4J002 CH021 DE096 GQ02	
東京都港区六本木 7 丁目 22 番 4 号		4J005 AA04 BB01	
		5G301 CA30 CD01	
		5H026 AA06 CX04 EE11 EE18	